NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

Patent number: JP9199172
Publication date: 1997-07-31

Publication date: 1997-07-31
Inventor: YAMAHIRA TAKAYUKI

Applicant: SONY CORP

Classification:

- international: H01M10/40; H01M4/58

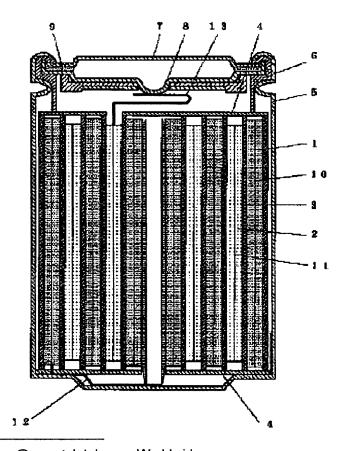
- european:

Application number: JP19960026160 19960118

Priority number(s):

Abstract of JP9199172

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the cycle characteristic under the high-voltage, heavy-load discharge condition by using at least one kind of diester oxalate for a nonaqueous solvent in a nonaqueous electrolytic solution secondary battery. SOLUTION: This nonaqueous electrolytic solution secondary battery is provided with a positive electrode 2 containing a lithiumcontaining composite oxide, a negative electrode 1 containing a carbon material capable of doping and undoping lithium ions, and a nonaqueous electrolytic solution dissolved with a lithium salt electrolyte in a nonaqueous solvent. At least one kind of diester oxalate is used for the nonaqueous solvent. The cycle characteristic under the high-voltage, heavy-load discharge condition can be improved.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出額公開番号

特開平9-199172

(43)公開日 平成9年(1997)7月31日

(51) Int.CL*

識別配号

庁内整理番号

FI

技術炎示師所

HO1M 10/40 4/58

HO 1M 10/40 4/58 A

審査請求 未請求 請求項の数10 FD (全 7 頁)

(21)出願黔時

特顯平8-26160

(71)出職人 000002185

ソニー株式会社

(22) 出城日

平成8年(1996)1月18日

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72)発明者 山平 隆幸

福島果都山市日和田町高合字下杉下1番地 の1 株式会社ソニー・エナジー・テック

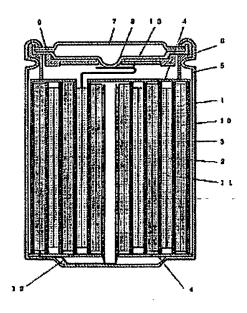
M

(74)代理人 弁理士 田治米 澄 (外1名)

(54) [発明の名称] 非水電解液二次電池 (57)【要約】

【課題】 リチウム 含有複合酸化物を含む正価と、リチウム イオンをドープ且つ駅ドープし得る炭素材料を含む 負債と、リチウム 塩電解質を非水溶媒に溶解してなる非 水電解液とを備えた非水電解液二次電池の高電圧且つ重 負荷放電条件下でのサイクル特性を向上させる。 【解決手段】 リチウム 含有複合酸化物を含む正価

(2) と、リチウム イオンをドーブ且つ脱ドーブし得る 炭素材料を含む食糧(1)と、リチウム 塩電解質を非水 溶盤に溶解してなる非水電解液とを備えた非水電解液二 次電池において、非水溶鉱として、シュウ酸ジエステル の少なくとも一種を使用する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 リチウム 含有複合酸化物を含む正極と、 リチウム イオンをドーブ且つ脱ドーブし得る炭素材料を 含む負極と、リチウム 塩電解度を非水溶媒に溶解してな る非水電解液とを備えた非水電解液二次電池において、 非水溶媒が、少なくとも一種のシュウ酸ジェステルを含 有することを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項 2】 シュウ酸ジエステルが、シュウ酸ジメチル、シュウ酸ジェチル、シュウ酸ジプロピル、シュウ酸ジブロピル、シュウ酸メチルンコピルル。シュウ酸メチルプロピル及びシュウ酸エチルプロピルからなる群より、選択された少なくとも一種である請求項 1記載の非水電、解除工水電池。

【請求項 3】 シュウ酸ジエステルが非水溶媒中に少なくとも 1客量※含有されている請求項 1又は2記載の非水電解液量次電池。

【訪求項 4】 非水溶媒が、炭酸プロピレン、炭酸エチレン及び炭酸ブチレンからなる群より選択される環状炭酸エステルの少なくとも一種を更に含有する請求項 1~3のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

[請求項 5] シュウ酸ジエステルが非水溶媒中に1~95 容量%含有されている請求項 4記載の非水電解液二次電池。

【請求項 5】 環状炭酸エステルが非水溶媒中に5~9 9客里%含有されている請求項 5記載の非水電解液二次 電池

【請求項 7】 非水溶媒が、炭酸ジェチルを更に含有する請求項 4~6のいずれがに記載の非水電解液二次電

【請求項 8】 シュウ酸ジェステルが非水溶媒中に1~90客量%含有されている請求項 7記載の非水電解液二次電池。

【請求項 9】 環状炭酸エステルが非水溶媒中に5~5 0容量%含有されており、炭酸ジエチルが非水溶媒中に 5~5 0容量%含有されている請求項 8記載の非水電解 液二次電池。

(請求項 10) リチウム 含有複合酸化物が、式 (1)

【化1】 LixMO2 (1) (式中、Mは適移金属の少なくとも一種であり、×は ロ、ロ53×31。10を満足する数である。)である 請求項 1~9のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

[発明の詳細な説明]

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム 含有複合。酸化物を含有する正極と、リチウム イオンをドープ且つ 脱ドープし得る炭素材料を含有する負極と、リチウム 塩 電解質を非水溶媒に溶解させてなる非水電解液とを備えた非水電解液に次電池に関する。より詳しくは、高電圧且つ重負放敏電条件におけるサイクル特性に優れた非水電解液二次電池に関する。

(sóco)

【従来の技術】近年、電子技術の進歩により電子機器の高性能化、小型化、ボータブル化が進み、これら携帯用電子機器に使用される高エネルギー密度電池の要求が強まっている。従来、これらの電子機器に使用される二次電池としては、ニッケル・カドミウム 電池や鉛電池等が挙げられるが、これらの電池では放電電位(約1、2、少りが低く、電池重量および電池体積が失きく、エネルギー密度の高い電池の要求には十分には応えられていないのが実情である。

【DDD3】最近、これらの要求を満たす電池システムとして、金属リチウム やリチウム 合金を負極とする非水電解液二次電池が注目され、盛んに研究が行われている。しかし、金属リチウム などを負極とする非水電解液二次電池の場合、金属リチウム の溶解、折出時のデンドライト生成や折出リチウム の微細化のために、サイクル寿命や急速充電特性が実用上十分な特性を示さないという問題がある。

う問題がある。
【0004】そこで、これらの問題を解決するために、リチウム イオンをドープ且つ脱ドープ可能な物質、例えば炭素材料を負極とするリチウム イオン非水電解液三次電池の研究開発が活発化している。このような負権を使用する非水電解液三次電池は、リチウムが金属状態が大き、大きないため、金属リチウム 負極に起因するけばないため、金属リチウム 角極に起因する時はなく、優れた電池特性を示す。また、ニッケル・カドミウロ社会では特性を改善する。更に、正極に酸化達元電位の高いリチウム合有する。更に、正極に酸化達元電位の高いリチウム合有複合酸化物を用いることにより、電池の電圧(約4、2V)が高くなるため、高エネルギー密度の電池を実現できるという利点も有する。

【0005】ところで、このようなリチウム イオン非水 電解液二次電池に用いられている非水電解液としては、 しまり下6などの電解質を環状炭酸エステル類又は鎖状 炭酸エステル類などの非水溶媒に溶解したものが使用されている。中でも、非水溶媒として、炭酸プロピレンと 炭酸ジエチルとの退合溶媒を使用することが一般に推奨 されている。このような退合溶媒を非水溶媒として使用 することにより、高温条件下(例えば、夏季の自動車内 や高温多退寮囲気の合体でリチウム イオン非水電 解液二次電池を保管あるいは使用した場合でもサイクル 特性の劣化を抑制することができる。

[0006]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、炭酸プロピレンと炭酸ジェチルとの退合有機溶媒を非水電解液二次電池の非水溶媒として使用した場合、高電圧且つ重負荷放電条件下でのサイクル特性が十分とはいえず、更に改善することが求められていた。

【ロロロ7】本発明は、以上の従来の技術の課題を解決

しようとするものであ り、リチウム 含有複合酸化物を含 む正極と、リチウム イオンをドープ耳つ肌ドープし得る 炭素材料を含む負極と、リチウム 塩電解質を非水溶媒に 溶解してなる非水電解液とを備えた非水電解液二次電池 の高電圧且つ重負荷放電条件下でのサイクル特性を向上 させることを目的とする。

[0008]

يا يو. و

¥. .

[課題を解決するための手段] 本発明者は、電解液の非 水溶媒としてシュウ酸ジエステルを使用することにより 上述の目的が達成できることを見出し、本発明を完成さ せるに至った.

【〇〇〇9】即ち、本発明は、リチウム 含有複合酸化物 を含む正極と、リチウム イオンをドープ且つ脱ドープし 得る炭素材料を含む負極と、リチウム 塩電解質を非水溶 媒に溶解してなる非水電解液とを備えた非水電解液二次 電池において、非水溶媒が、 シュウ酸ジエステルの少な くとも一種を含有することを特徴とする非水電解液二次 亜池を提供する。

[0010]

【発明の実施の形態】本発明の非水電解液二次電池は、 非水溶媒がシュウ酸ジェステルの少なくとも一種を含有 することを特徴とする。これにより、非水電解液二次電 池の高電圧且つ重負荷放電条件下でのザイクル特性を向 上させることができる。

【0011】このような効果が得られる理由は、明確で はないが次のように考えられる。

【〇〇12】即ち、シュウ酸ジエステルは、通常の脂肪 酸エステルと異なり2塩基酸のエステルであ るので、従 来の非水溶媒であ る炭酸プロピレンや炭酸ジェチルなど にくらべ金属イオンとの反応性が高いために正極で分解 され、それにより正極表面上に電極反応を阻害しないが 不純物や溶媒分子の分解を妨げることができるような安 定な皮肤を形成するためと考えられる。

【0013】本発明においで使用するシュウ酸ジェステ ルとしては、シェウ酸ジメチル、シュウ酸ジエチル、シ ュウ酸シブロビル、シュウ酸シインプロビル、シュウ酸シブロビル、シュウ酸シブロビル、シュウ酸メチルプロビル、シュウ酸エチ ルプロピル等を好ましく挙げることができる。中でも、 操 作上の容易さの点からシュウ酸ジエチルが好ましい。 【ロロ14】なお、これらのシュウ酸ジェステル類は二

種以上を混合して使用することができる。 【ロロ15】本発明において、非水溶媒の100%をこ のようなシュウ酸ジエステルにより構成してもよいが、 他の非水溶媒と必要に応じて混合して使用することがで きる。その場合、シュウ酸ジエステルの非水溶媒中の含 有量は、少な過ぎるとサイクル特性の向上が望めないの で非水溶媒の少なくとも 1容量%、好ましくは5容量% である。

【0016】 シュウ酸ジエステル類と併用することので きる非水溶媒としては、従来よりリチウム イオン非水電 解液二次電池において用いられている非水溶媒、例え ば、高誘電率溶媒であ る炭酸プロピレン、炭酸エチレ ン、炭酸プチレン、ャープチロラクトン等や、低粘度溶 媒であ る 1。 2-ジメトキシエタン、2-メチルテトラ ヒドロフラン、炭酸ジメチル、炭酸メチルエチル、炭酸 ジエチル等を挙げることができる。

【0017】特に、炭酸プロピレン、炭酸エチレン及び **炭酸プチレンからなる群より選択される環状炭酸エステ** ルの少なくとも一種を使用することが好ましい。

【ロロ18】非水溶媒を、ジュウ酸ジエステルと環状炭 酸エステルとの2成分混合系から構成した場合、シュウ 酸ジェステルの非水溶媒中の含有量は、好ましくは 1~ 95容量%、より好ましくは20~80容量%である。 一方、このときの環状炭酸エステルの非水溶媒中の含有 量は、好ましくは5~99容量%である。

【0019】本発明においては、シュウ酸ジェステルと 環状炭酸エステルとの2成分に加えて、更に炭酸ジェチ ルを加えて3.成分退合系から非水溶媒を構成すること が、サイクル特性の点から好ましい。

【ロロ20】非水溶媒を、 シュウ酸 ジェステルと環状炭 酸エステルと炭酸ジエチルとの3成分温合系から構成し た場合、シュウ酸ジェステルの非水溶媒中の含有重は、 好ましくは1~90客量%、より好ましくは20~80 容量%であ る。一方、このときの環状炭酸エステルの非 氷溶媒中の含有量は、好ましくは5~50容量%、より 好ましくは10~40容量%であ り、炭酸ジエチルの非 水溶媒中の含有量は、好ましくは5~50容量%、より 好ましくは10~45容量%である。

【ロロ21】以上のような非水溶媒に溶解させて非水電 解液を調製する際に使用する電解質としては、一般に、 リチウム 電池用として使用される LiCIOL LiA s F6、LIPF6、LIBF4、LICI、LIBr、 CH3SO3LI、CF3SO3LI等を挙げることができ る。これらは単独でも2種類以上を混合して用いること ができる。

【0022】本発明のリチウム イオン非水電解液二次電 池の正極としては、正極活物質としてリチウム 含有複合 酸化物を使用したものを使用する。これにより高いエネルギー密度の二次電池を構成することができる。 【0023】ここで、リチウム 含有複合酸化物として

は、従来よりリチウム イオン二次電池の正極活物質とし て用いられているものを使用することができ、特に式 (1)

[0024]

【任2】LixM02 (1)

(式中、Mは透移金属、好ましくはCo、Ni及びMn の少なくとも一種であり、×は0. 05≦×≦1. 10 を満足させる数である。)で表される化合物を好ましく 使用することができる。式中×の値は、充放電状態によ り0.05m×m1.10の範囲内で変化する。ここ

で、速移金属MがMinである場合、LixMin2O4、L

ixMn O2のいずれも使用することができる。 【0 0 2 5】 なお、このようなリチウム 含有複合酸化物 から正価を形成するに際しては、公知の導電材や結着材 等を添加することができる.

【0.026】このようなリチウム 含有複合酸化物は、例 えばリチウム 及び連移金属所のそれぞれの塩、例えば、 炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、酸化物、水酸化物、ハロゲン 化物等を原料として製造することができる。例えば、所 望の組成に応じてリチウム 塩原料及び遷移金属M塩原料 をそれぞれ計量し、十分に退合した後に酸素存在雰囲気 下6000~1000での温度範囲で加熱焼成すること により製造することができる。この場合、各成分の退合 方法は、特に限定されるものでなく、粉末状の塩類をそ のまま乾式の状態で温合してもよく、あ るいは粉末状の 塩類を水に溶解して水溶液の状態で温合してもよい。

【0027】本発明の非水電解液二次電池を構成する負 極としては、リチウム イオンをドープ且つ脱ドープ可能 な炭素材料が用いられるが、このような炭素材料として は2000で以下の比較的低い温度で焼成して得られる 低結晶性炭素材料や、結晶化しやすい原料を3000℃ 近くの高温で処理した高結晶性炭素材料等を使用するこ とができる。例えば、熱分解炭素類、コークス類(ビッ そかできる。例えば、無効解放素が、コークス類(ピッチョークス、ニードルコークス、石油コークス等)、人 造黒鉛類、天然黒鉛類、ガラス状炭素類、有機高分子化 合物焼成体 (フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化 したもの)、炭素繊維、活性炭などを使用することがで きる。中でも、(002)面の面間隔が3.70オング ストローム 以上、真密度が1.70g/cc未満、且つ空気気流中における示差熱分析で700位以上に発熱ビ 一クを持たない低結晶性炭素材料や、負極合利充填性の 高い真比重が2. 10g/cc以上の高結晶性炭素材料 を好ましく使用することができる。

【0028】このような材料から負極を形成するに際し では、公知の結果材等を添加することができる。 【0029】本発明の非水電解液二次電池のセパレ-

タ、電池缶、PT C素子、集電体等の他の構成について は、従来のリチウム イオン非水電解液二次電池と同様と することができる。また、電池の組み立て手順も従来と 同様に行うことができる。

【0030】なお、本発明の非水電解液二次電池の電池 形状については特に限定されず、必要に応じて円筒型形状、角型形状、コイン型形状、ボタン型形状等の種々の 形状とすることができる。

【0031】以上説明したように、本発明の非水電解液 二次電池は、非水溶媒として特定のシュウ酸ジエステル を使用することにより高電圧且つ重負荷放電条件下のサ イクル特性が向上しているので、重負荷放電を必要とす る近年の種々の小型電子機器の電源として適したものと なる.

[0032]

【実施例】以下、本発明の非水電解液二次電池を実施例 により具体的に説明する。

【0033】実施例1~21及び比較例1~2 図1に示す電池の断面図を参照しながら具体的に説明す

【ロロ34】(負極(1)の作製)石油ビッチに酸素を 含む官能基を10~20%導入(酸素架構)した後、不 活性ガス中1000℃で焼成することにより、ガラス状 炭素材料に近い性質の難黒鉛化炭素材料((002)面 の面間隔 = 3. 76オングストローム (×線回折測定に よる) ; 真比重= 1。58) を得た。

【0035】次に、得られた炭素材料を平均粒径10μ mの粉末に粉砕した。この粉末90重量部と結業材とし てポリフッ化ビニリデン10重量部とを混合して負極合 剤を調製し、これをN-メチル-2-ピロリドンに分散 させて負極合剤スラリーを調製した。

【0036】 そして、このスラリーを負極集電体(1 0)である10μm厚の銀箔の両面に塗布し、乾燥後口 ールプレス機で圧縮成型を行うことにより帯状の負種 (1)を作製した。

【ロロ37】(正極 (2)の作製)まず、炭酸リチウム と炭酸コパルトとを 0. 5モル対 1. ロモルの比率となるように退合し、900℃で5時間、空気中で焼成する ことによりし 10002を得た。

【ロロ38】次に、この正極活物質としてに(ÇoO2 9 1重量部と、英電材としてグラファイト 5 重量部と、 結業材としてポリフッ化ビニリデン3 重量部とを場合し て正極合剤を調製し、これをN~メチル-2~ピロリド ンに分散させて正極合剤スラリーを調製した。

【ロロ39】次に、このスラリーを正極集電体(11) であ る20μm厚のアルミニウム 指の両面に均一に途布 し、乾燥後ロールプレス機で圧縮成型を行うことにより 帯状の正極(2)を得た。

【ロロ40】(非水電解液二次電池の作製)以上のよう に作製した帯状の負極(1)と正極(2)と、厚さが2 5pmの微多孔性ポリエチレンフィルム からなるセパレ ータ (3) とを順に秩屋してセンターピンの回りに多数 巻回することにより、ニッケルメッキを施した鉄製の電池缶(5) (外径 1 3.8 mm,高さ5 1.8 mm) に 適切に収まるような大きさの過巻式電極体を作製した。 【0041】次に、この過巻式電極体を電池缶(5)に 収納し、その沿巻式電極体上下両面に絶縁板(4)を配 置し、そして正極 (2) 及び負極 (1) のそれぞれの集 奄を行うために、アルミニウム からなる正極リード(1 3) を正極集電体 (11) から導出して電流遮断装置としてのPTC素子 (9) を備えた安全弁装置 (8) を介 して電池蓋(7)に接続した。また、ニッケルからなる 負極リード(12)を負極集電体(10)から導出して 電池缶(5)に熔接した。

【0.0.4.2】次に、電池缶(5)の中に、表 1~表3に示す場合非水溶媒に、LFPF6を1モルノリットルの 漁度で溶解させた非水電解液を注入した。そして、アス ファルトを塗布したガスケット(6)を介して電池蓋 (7)と電池缶(5)とをかしめることで電池蓋(7) を固定した。これにより、図1に示すような直径13, 8mmで高さ50mmの円筒型非水電解液二次電池を作製した。 【0043】 【表1】

(容量%)

				実	施例								
非水溶媒	া	ë	3.	4	5	5	7	ë					
シュウ酸ジメチル	1	ÌØ	30	50	70	80	90	95					
炭酸プロピレン	99	90	70	50	30	.20	10	5.					

[0044]

[表 2]

(容量%)

	美版 例							
非水溶媒	9	10	11	12	13	14	15	
シュウ酸ジエチル	50	=	_	-	÷	-	-	
シュウ酸 ジプロピル	-	50		<u></u>	-	<u>-</u>	<u>-</u>	
シュウ酸ジイソプロビル	- -	_	50	-	_	}		
シュウ酸 メチルエチル	_	-	_	50	÷	_	-	
シュウ酸メチルプロビル	<u>-</u>	_	_	-	50	<u>-</u>	<u>-</u>	
シュウ酸エチルプロピル		-	:-		_	50	50	
炭酸プロピレン	50	50	50	50	50	50	-	
MARK エエル・	_	_	_	_	_	_	SÓ	

[0045]

[表3]

	実施例						比較例		
非水溶媒	16	17	1:8:	19	20	.21	1	2	
シュウ酸 ジエチル	1	10	40	60	:80	90	=	<u></u>	
炭酸プロピレン	45	45	30	20	10	5:	50	_	
炭酸エチレン	_	_	_	_	_		-	50	
炭酸 ジェチル	44	45	30	20	10	5	50	′50	

【9046】(竜池性能の評価)このようにして作製した実施例1~21及び比較例1~2の円筒型非水電解液 二次電池について、以下に示すサイクル寿命試験を行った。

10047] 温度23でにおいて、充電電圧4.20 V、充電電流1000mAで充電時間2.5hの条件で 充電を行い、続いて放電電流250mAで終止電圧2. 75Vの条件で放電を行うサイクルを繰り返し、10サイクル目と100サイクル目の放電容量(Wh/I)を 測定し、10サイクル目の放電容量に対する100サイクル目の放電容量の比率を容量保持率(%)として算出した。得られた結果を表4に示す。

【もり48 【表4】

L## 41

	Mate	(和/1)	容量保持率
	109191	1009(9AB	(%)
実施例1	220	180	81.8
2	240	205	85.4
3	260	235	90.4
4	240	215	89.6
5	260	235	90.4
6	265	240	90.6
7	230	200	87.0
8	210	180	85.7
9	240	215	89.6
10	285	230	90.4
1.3	260	228	86. 5
12	265	230	86.8
13	260	220	84. 5
14	250	210	84.0
15	250	210	84.0
16	250	2 2 5	90.0
17	260	230	88. 5
18	265	235	88.7
19	265	240	90.6
20	250	230	92.0
2 1	220	180	81.8
比較例1	230	180	78.5
2	245	185	75.5

with his .

【0049】表4の結果がら、シュウ酸ジエステル類を 非水溶媒として使用した完施例1~21の非水電解液二 次電池は、非水溶媒として従来の環状炭酸エステルと炭 酸ジエチルとの温合溶媒を使用した比較例 1~2の電池 に比べ、容量維持率が改善されたことがわかる。

【0050】なお、実施例1~7の結果から、シュウ酸ジエチルに代表されるシュウ酸ジエステルと炭酸プロピレンとの2成分系の温合非水溶酸を使用した場合には、シュウ酸ジエステルの非水溶酸やの含有量の好ましい範囲が、少なくとも1~95容量%にあることがわかる。また、実施例16~21の結果から、シュウ酸ジエチルに代表されるシュウ酸ジエステルと炭酸プロピレンと炭酸ジェチルとの3成分系の温合非水溶酸を使用した場合には、シュウ酸ジエステルの非水溶酸中の含有量の好ましい範囲が、少なくとも1~90容量%にあることがわかる。

[0051]

【発明の効果】本発明によれば、リチウム 含有複合酸化物を含む正確と、リチウム イオンをドーブ且つ駅ドーブ し待る炭素材料を含む負極と、リチウム 塩電解質を非水溶鉱に溶解してなる非水電解液とを備えた非水電解液二次電池の高電圧且つ重負荷放電条件下でのサイクル特性を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1 】本発明の非水電解液二次電池の断面図である。 【符号の説明】

1 負極。 2 正極。 3 セパレータ、 4 絶縁 振。 5 母池缶、6 ガスケット、 7 母池盤、 8 安全弁装置。 9 PT C未子、10 負極集電 体、 11 正極集電体、 12 負極リード、13 正極リード

